

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-237598

(P2000-237598A)

(43) 公開日 平成12年9月5日 (2000.9.5)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 0 1 J 35/02		B 0 1 J 35/02	J 4 G 0 6 9
23/26		23/26	M
23/745		23/74	3 0 1 M

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-43998

(22) 出願日 平成11年2月23日 (1999.2.23)

(71) 出願人 591167430

株式会社関西新技術研究所

大阪府大阪市中央区平野町4丁目1-2

(72) 発明者 田島 政弘

滋賀県栗太郡栗東町安養寺4丁目4番50

(74) 代理人 100095555

弁理士 池内 寛幸 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 可視光応答型光触媒の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 可視領域でも有効に機能を発現する光触媒を、イオン注入装置のような特殊な設備を使用することなく製造する方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 酸化チタン等の半導体の表面に、半導体の構成成分とは異なる成分であるCr、V、Fe、Mn等の陽イオンを含む媒体を接触させて、半導体に陽イオンを含有させる。次いで、陽イオンを含有する半導体を、還元雰囲気において加熱して可視光応答型光触媒を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体の表面に、前記半導体の構成成分とは異なる成分である陽イオンを含む媒体を接触させることにより、前記半導体に前記陽イオンを含有させる第1の工程と、前記陽イオンを含有する前記半導体を還元雰囲気において加熱する第2の工程とを含むことを特徴とする可視光応答型光触媒の製造方法。

【請求項2】 陽イオンが、B、P、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pt、Hg、Pb、Bi、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の可視光応答型光触媒の製造方法。

【請求項3】 陽イオンを含む媒体が液体である請求項1または2に記載の可視光応答型光触媒の製造方法。

【請求項4】 半導体における陽イオンの含有量が、10ppm以上1重量%以下である請求項1～3のいずれかに記載の可視光応答型光触媒の製造方法。

【請求項5】 第1の工程と第2の工程との間に、陽イオンを含有する半導体の表面に、前記半導体の構成成分を積層する工程を実施する請求項1～4のいずれかに記載の可視光応答型光触媒の製造方法。

【請求項6】 半導体の表面に前記半導体の構成成分を積層する工程を、真空成膜法により実施する請求項5に記載の可視光応答型光触媒の製造方法。

【請求項7】 半導体の表面に前記半導体の構成成分を積層する工程を、坦持法により実施する請求項5に記載の可視光応答型光触媒の製造方法。

【請求項8】 第2の工程における加熱の温度が、200℃～800℃である請求項1～7のいずれかに記載の可視光応答型光触媒の製造方法。

【請求項9】 半導体が酸化チタンまたは酸化亜鉛からなる請求項1～8のいずれかに記載の可視光応答型光触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】

【0001】本発明は、可視光の照射によって光触媒活性を発現する光触媒の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、光触媒としては、紫外光を化学エネルギーに変換する酸化チタンが主として使用されている。光触媒の利用は、臭気成分、VOC等の分解除去をはじめとして、抗菌、防汚、水の分解、太陽電池等、様々な分野での活用が期待されている。しかし、これまでの光触媒は、約380nmよりも短い波長の紫外領域の光を照射しないと触媒活性が発現せず、太陽光や蛍光灯に多く含まれている可視領域の光は有効に利用できなかった。

【0003】この問題を解決するために、特開平9-2

62482号公報では、金属イオンを30keV以上の高エネルギーを付与して加速した状態で、酸化チタンに照射し、金属イオンを酸化チタンに注入した光触媒が開示されている。上記公報によれば、この光触媒は、可視領域でも有効に作用する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、この光触媒の製造には、イオン注入装置が必要不可欠となり、工業的に生産するためには、多大な設備投資を必要とするという課題がある。

【0005】本発明は、上記課題を解決して、可視領域でも有効に機能を発現する光触媒を、イオン注入装置のような特殊な設備を使用することなく製造する方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、表面から内部へと陽イオンを含有させた半導体を還元処理して得た光触媒が可視領域において活性を示すことを見出し、この知見に基づいて本発明を完成させた。

【0007】すなわち、本発明の可視光応答型光触媒の製造方法は、半導体の表面に、前記半導体の構成成分とは異なる成分である陽イオンを含む媒体を接触させることにより、前記半導体に前記陽イオンを含有させる第1の工程と、前記陽イオンを含有する前記半導体を還元雰囲気において加熱する第2の工程とを含むことを特徴とする。

【0008】本発明によれば、特殊な設備を使用することなく、工業的に可視光応答型光触媒を製造することができる。

【0009】本発明の製造方法では、陽イオンが、B、P、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pt、Hg、Pb、Bi、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuからなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。陽イオンとしては、Cr、V、Cu、Fe、Ag、Mn、PbおよびNbから選ばれる少なくとも1種がさらに好ましく、Cr、V、FeおよびMnから選ばれる少なくとも1種が最も好ましい。

【0010】本発明の製造方法では、陽イオンを含む媒体が、気体または固体であってもよいが、液体であることが好ましい。

【0011】本発明の製造方法では、半導体における陽イオンの含有量が、10ppm以上1重量%以下であることが好ましい。陽イオンの含有量が少なすぎると可視光を有効に利用することが困難となる。その一方、陽イオンの含有量が多すぎると陽イオン同士が集まって酸化物粒子となり、可視領域での触媒活性を阻害するおそれ

がある。このような観点から、陽イオンの含有量は50 ppm以上がさらに好ましく、同様に、500 ppm以下がさらに好ましい。

【0012】本発明の製造方法では、第1の工程と第2の工程との間に、陽イオンを含有する半導体の表面に、前記半導体の構成成分を積層する工程を実施することが好ましい。この好ましい例によれば、触媒活性がさらに向上する。陽イオンは、半導体の表面よりも内部に存在するほうが、触媒活性を向上させる観点からは望ましいからである。

【0013】本発明の製造方法では、半導体の表面に前記半導体の構成成分を積層する工程を、真空成膜法により実施することが好ましい。ここで、真空成膜法とは、蒸着法、スパッタリング法、化学気相法（CVD法）等、減圧した雰囲気を利用して薄膜を形成する方法をいう。また、本発明の製造方法では、上記工程を、坦持法により実施することが好ましい。ここで、坦持法とは、含浸法、沈着法、イオン吸着法等により溶液に溶解した成分で膜を形成する方法をいう。

【0014】本発明の製造方法では、第2の工程における加熱の温度が、200℃～800℃であることが好ましい。

【0015】本発明の製造方法では、半導体が酸化チタンまたは酸化亜鉛からなることが好ましい。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施の形態について説明する。陽イオンとしては、上記に例示したイオンを、1種、または2種以上を組み合わせることが好ましい。陽イオンの価数は特に限定されない。陽イオンは、還元雰囲気における加熱処理により、当初の価数よりも低い価数となる場合が多い。

【0017】半導体の内部に陽イオンを含有させる方法は、固体である半導体に陽イオンを含む媒体（例えば気相または液相である媒介相）を接触させることにより行われる。この方法は、好ましくは、陽イオンを含む媒体を半導体に含浸させることにより行われる。特に制限されるわけではないが、代表的な方法としては、陽イオンを含む溶液を半導体に含浸させる方法が挙げられる。陽イオンは、半導体の表面から内部へと拡散する。この場合、溶液を（例えば室温以上100℃以下の温度に）加熱してイオン交換を積極的に利用してもよい。陽イオンを含む溶液を調製するための溶媒としては、水、アルコール等の有機溶媒を用いることができる。

【0018】陽イオンは、半導体の表面に露出しているよりも、半導体の内部に含まれていることが好ましい。陽イオンは、半導体の内部に含まれている状態で光触媒の可視光の利用を促進するからである。したがって、具体的には、陽イオンの95%以上、特に99%以上が半導体の内部に含まれていることが好ましい。また、半導体内部において、陽イオンは凝集することなくほぼ均一

に分散していることが好ましい。

【0019】陽イオンを含有させる処理を実施した後に、半導体の表面に半導体の構成成分を積層すると、半導体の内部に存在する陽イオンの比率を高めることができる。積層する半導体は、陽イオンを含有させた半導体と同一組成であることが好ましい。この方法としては、上記と同様に特に制限されないが、例えば、金属アルコキシド（例えばチタンアルコキシド）のアルコール溶液を半導体に含浸させた後に加水分解する方法、半導体成分を含む溶液を半導体に含浸させた後に乾燥させる方法が挙げられる。これらの方法では、通常、半導体前駆体が形成されるため、さらに焼成して前駆体から半導体を形成する。

【0020】また、蒸着法、スパッタリング法、CVD法等によって、半導体の表面に、この半導体と同成分の半導体薄膜を形成してもよい。ここでも、半導体薄膜の形成方法は、特に制限されないが、例えば、半導体成分を含む有機化合物（例えば金属アルコキシド）や無機化合物を原料として用いたCVD法が好適である。これらの原料を半導体上に吸着させた後に酸化してもよい。なお、形成する半導体薄膜の膜厚は、1分子層以上であることが好ましい。

【0021】こうして陽イオンを内部に含有させた後、半導体を還元雰囲気において加熱する。加熱温度は、200～800℃、特に350～500℃が好ましい。還元雰囲気とするためには、水素ガスの利用が好ましいが、他のガス、または水素ガスと他のガスとの混合ガスを用いてもよい。

【0022】還元雰囲気下における加熱処理は、可視領域における光触媒活性の発現にとって重要な工程である。後述するように、還元雰囲気に代えて酸化雰囲気を採用すると、触媒活性は低下する。

【0023】本発明の光触媒の反応機構の詳細については、現在のところ、明らかではない。しかし、少なくとも、陽イオンが、好ましくは均質かつ高分散に半導体内部に導入されることによる、半導体の電子状態の変化が関与していると考えられる。この電子状態の変化により、光触媒は、可視光を吸収できるようになり、光の吸収により半導体中に電子と正孔が生じる。電子は還元反応に作用し、正孔は酸化反応に作用する。

【0024】なお、基材として使用できる半導体は、特に制限されず、チタン酸バリウム等であってもよいが、酸化チタンまたは酸化亜鉛が好ましく、酸化チタンが最も好ましい。酸化チタンの結晶形は、特に限定されず、アナターゼ型、ルチル型を含め、その他であってもよい。

【0025】さらに、光触媒の形状は、種々の形態であってよく、例えば粉末、粒子、ペレット、薄膜等として利用できる。

【0026】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は以下の例により制限されるものではない。

【0027】（実施例1）半導体としては、アナターゼ型酸化チタン（石原産業製「ST-1」）を使用した。硝酸クロム・6水和物0.0074gを純水10gに溶解した溶液を調製し、上記酸化チタン10gに含浸させた。その後、上記処理により硝酸クロムを含有させた酸化チタンを120℃で1晩乾燥させた。さらに、テトライソプロポキシジチタニウム24gをエタノール10gに溶解させた溶液を、硝酸クロムを含有する酸化チタン2gに含浸させた。この酸化チタンを室温で乾燥後、2%に希釈した水素ガスを200ml/分の流量で流しながら400℃で8時間還元処理を行い、光触媒を得た。

【0028】（実施例2）硝酸クロム・6水和物0.0074gに代えて、硝酸第二鉄・9水和物0.0127gを用いた点を除いては、実施例1と同様にして光触媒を得た。

【0029】（比較例1）水素ガスに代えて空気をを用いた点を除いては、実施例1と同様の処理を行い、光触媒を得た。なお、空気の流量は水素ガスの上記流量と同じとした。

【0030】（比較例2）酢酸銅・1水和物0.072gとテトライソプロポキシジチタニウム5.0gとを45.0gのエタノールに溶解させた。この溶液を室温で放置することにより、エタノールを蒸発させ、乾燥固形物を得た。この乾燥固形物を粉碎後、空気中において400℃で2時間加熱して焼成物を得た。さらに、テトライソプロポキシジチタニウム24gをエタノール10gに溶解させた溶液を、上記焼成物に含浸させた。この焼成物を室温で乾燥させた後、2%に希釈した水素ガスを200ml/分の流量で流しながら400℃で8時間還元処理を行い、光触媒を得た。

【0031】（反応実施例1）2リットルのセバブルフラスコに、実施例1で得た光触媒約0.2gを塗布したバイレックスガラス製のプレバート（塗布面積20cm<sup>2</sup>）を設置した。このフラスコにアセトアルデヒドを1000ppmとなるように注入した。濃度が安定した後に、蛍光灯を500ルクスの明るさで照射した。24時間後、アセトアルデヒドの濃度を測定したところ、950ppmであった。さらに継続して蛍光灯照射を行い、48時間後のアセトアルデヒドの濃度を測定したところ、900ppmであった。

【0032】（反応実施例2）光触媒として実施例2で得た光触媒を用いた点を除いては、反応実施例1と同様にアセトアルデヒドの分解試験を行った。初期濃度が1000ppmであったアセトアルデヒド濃度は、24時間後には850ppmとなっていた。さらに継続し

（表1）

て蛍光灯照射を行い、48時間後のアセトアルデヒドの濃度を測定したところ、700ppmであった。

【0033】（反応比較例1）光触媒として上記「ST-1」を用いた点を除いては、反応実施例1と同様の方法によりアセトアルデヒドの分解試験を行った。初期濃度が1000ppmであったアセトアルデヒド濃度は、24時間後には995ppmとなっていた。この例でのアセトアルデヒドの分解量は、反応実施例1における分解量の約1/10に相当する。

【0034】（反応比較例2）光触媒として比較例1で得た触媒を用いた点を除いては、反応実施例1と同様の方法によりアセトアルデヒドの分解試験を行った。初期濃度1000ppmであったアセトアルデヒド濃度は、24時間後には994ppmであった。

【0035】（反応比較例3）光触媒として比較例2で得た触媒を用いた点を除いては、反応実施例1と同様の方法によりアセトアルデヒドの分解試験を行った。初期濃度1000ppmであったアセトアルデヒド濃度は、24時間後には930ppmであった。しかし、さらに継続して蛍光灯の照射を行い、48時間後に測定しても、アセトアルデヒドの濃度は925ppmとほとんど低下していなかった。このように、この例では触媒の活性が長時間持続しなかった。

【0036】さらに、参考のため、蛍光灯に代えて紫外光を多く含むキセノンランプを用いてアセトアルデヒドの分解試験を行った。

【0037】（反応参考例1）蛍光灯に代えてキセノンランプを用いた点を除いては、反応実施例1と同様の方法によりアセトアルデヒドの分解試験を行った。初期濃度1000ppmであったアセトアルデヒド濃度は、2時間後には880ppmであった。

【0038】（反応参考例2）光触媒として上記「ST-1」を用い、蛍光灯に代えてキセノンランプを用いた点を除いては、反応実施例1と同様の方法によりアセトアルデヒドの分解試験を行った。初期濃度1000ppmであったアセトアルデヒド濃度は、2時間後には720ppmであった。

【0039】ともに実施例1で得た触媒を用いた反応実施例1と反応参考例1との比較から、実施例1の可視光応答型光触媒では、可視光がアセトアルデヒドの分解に大きく寄与していることがわかる。一方、反応比較例1と反応参考例2との比較から、従来から用いられてきたアナターゼ型酸化チタンを触媒として用いても、可視光は有効に利用できないことがわかる。

【0040】なお、上記反応実施例および反応比較例の結果を表1にまとめて示す。

【0041】

		経過時間 (時間)		
		0	24	48
反応実施例 1	1000	950	900	
反応実施例 2	1000	850	700	
反応比較例 1	1000	995	—	
反応比較例 2	1000	994	—	
反応比較例 3	1000	930	925	

#### 【0042】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、イオン注入装置のような特殊な設備を用いることなく、可視光により機能を発現する光触媒を提供することがで

きる。この可視光応答型の光触媒は、脱臭、VOC除去、NO<sub>x</sub>除去、防汚、抗菌、湿式太陽電池等、種々の分野において利用することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G069 AA03 BA04B BA48A BC17A  
 BC21A BC22A BC25A BC26A  
 BC31A BC32A BC35A BC36A  
 BC37A BC44A BC50A BC51A  
 BC52A BC54A BC55A BC56A  
 BC58A BC58B BC59A BC60A  
 BC62A BC66A BC67A BC68A  
 BC72A BC75A BD03A BD07A  
 CC31 CC33

---

## CLAIMS

---

[Claim 1] The manufacture approach of the light response mold photocatalyst characterized by including the 1st process which makes said semi-conductor contain said cation by contacting the medium which contains the cation whose constituent of said semi-conductor is a different component on the surface of a semi-conductor, and the 2nd process which heats said semi-conductor containing said cation in reducing atmosphere.

[Claim 2] A cation B, P, Ti, V, Cr, and Mn, Fe, Co, nickel, Cu, and Zn, Ga, Zr, Nb, Mo, and Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, and Hf, Ta, W, Pt, Hg, Pb, Bi, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, the manufacture approach of the light response mold photocatalyst according to claim 1 which is at least one sort chosen from the group which consists of Yb and Lu.

[Claim 3] The manufacture approach of a light response mold photocatalyst according to claim 1 or 2 that the medium containing a cation is a liquid.

[Claim 4] The manufacture approach of a light response mold photocatalyst according to claim 1 to 3 that the content of the cation in a semi-conductor is 1 or less % of the weight 10 ppm or more.

[Claim 5] The manufacture approach of a light response mold photocatalyst according to claim 1 to 4 of carrying out the process which carries out the laminating of the constituent of said semi-conductor to the front face of the semi-conductor which contains a cation between the 1st process and the 2nd process.

[Claim 6] The manufacture approach of a light response mold photocatalyst according to claim 5 of carrying out the process which carries out the laminating of the constituent of said semi-conductor on the surface of a semi-conductor by the vacuum forming-membranes method.

[Claim 7] The manufacture approach of a light response mold photocatalyst according to claim 5 of carrying out the process which carries out the laminating of the constituent of said semi-conductor on the surface of a semi-conductor by the \*\*\*\* method.

[Claim 8] The manufacture approach of a light response mold photocatalyst according to claim 1 to 7 that the temperature of heating in the 2nd process is 200 degrees C - 800 degrees C.

[Claim 9] The manufacture approach of a light response mold photocatalyst according to claim 1 to 8 that a semi-conductor consists of titanium oxide or a zinc oxide.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Field of the Invention]

[0001] This invention relates to the manufacture approach of the photocatalyst which discovers photocatalyst activity by the exposure of the light.

[0002]

[Description of the Prior Art] As current and a photocatalyst, the titanium oxide which changes ultraviolet radiation into chemical energy is mainly used. As for use of a photocatalyst, the activity in various fields, such as disassembly of antibacterial [ including decomposition removal of an odor component, VOC, etc. ], antifouling, and water and a solar battery, is expected. However, unless it irradiated the light of the ultraviolet region of wavelength shorter than about 380nm, catalytic activity did not discover the old photocatalyst, and the light of the visible region that to sunlight or a fluorescent lamp included was not able to be used effectively. [ many ]

[0003] In order to solve this problem, in JP,9-262482,A, a metal ion is irradiated at titanium oxide, where the high energy of 30 or more keVs is given and accelerated, and the photocatalyst which poured the metal ion into titanium oxide is indicated. According to the above-mentioned official report, this photocatalyst acts effectively even in a visible region.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in order for ion implantation equipment to become indispensable and to produce industrially, there is a technical problem that great plant-and-equipment investment is needed in manufacture of this photocatalyst.

[0005] This invention solves the above-mentioned technical problem, and aims at offering the approach of manufacturing the photocatalyst which discovers a function effectively even in a visible region, without using a special facility like ion implantation equipment.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, as a result of inquiring wholeheartedly, this invention person found out that the photocatalyst which carried out reduction processing and obtained the semi-conductor which made the cation contain inside from the front face showed activity in a visible region, and completed this invention based on this knowledge.

[0007] That is, the manufacture approach of the light response mold photocatalyst of this invention is characterized by including the 1st process which makes said semi-conductor contain said cation, and the 2nd process which heats said semi-conductor containing said cation in reducing atmosphere by contacting the medium which contains the cation whose constituent of said semi-conductor is a different component on the surface of a semi-conductor.

[0008] According to this invention, a light response mold photocatalyst can be manufactured industrially, without using a special facility.

[0009] By the manufacture approach of this invention, a cation B, P, Ti, V, Cr, and Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Zn, and Ga, Zr, Nb, Mo, Pd, and Ag, It is desirable that it is at least one sort chosen from the group which consists of Cd, Sn, Sb, Hf, Ta, W, Pt, Hg, Pb, Bi, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, and Yb and Lu. As a cation, at least one sort chosen from Cr, V, Cu, Fe, Ag, Mn, Pb, and Nb is still more desirable, and at least one sort chosen from Cr, V, Fe, and Mn is the most desirable.

[0010] Although the medium containing a cation may be a gas or a solid-state by the manufacture approach of this invention, it is desirable that it is a liquid.

[0011] It is desirable that the content of the cation in a semi-conductor is 1 or less % of the weight 10 ppm or more by the manufacture approach of this invention. If there are too few contents of a cation, it will become difficult to use the light effectively. On the other hand, when there are too

many contents of a cation, cations gather, it becomes an oxide particle and the possibility of checking the catalytic activity in a visible region exists. From such a viewpoint, the content of a cation has still more desirable 50 ppm or more, and its 500 ppm or less are still more desirable similarly.

[0012] It is desirable to carry out the process which carries out the laminating of the constituent of said semi-conductor to the front face of the semi-conductor which contains a cation between the 1st process and the 2nd process by the manufacture approach of this invention. According to this desirable example, catalytic activity improves further. A cation is because the way which exists in the interior is more desirable than the front face of a semi-conductor from a viewpoint which raises catalytic activity.

[0013] It is desirable to carry out the process which carries out the laminating of the constituent of said semi-conductor on the surface of a semi-conductor by the vacuum forming-membranes method by the manufacture approach of this invention. Here, the vacuum forming-membranes method means the approach of forming a thin film using decompressed ambient atmospheres, such as vacuum deposition, the sputtering method, and a chemistry gaseous-phase method (CVD method). Moreover, it is desirable to carry out the above-mentioned process by the \*\*\*\* method by the manufacture approach of this invention. Here, the \*\*\*\* method means the approach of forming the film of the component which dissolved in the solution with the sinking-in method, self-possessed method, and ion adsorption process etc.

[0014] It is desirable that the temperature of heating in the 2nd process is 200 degrees C - 800 degrees C by the manufacture approach of this invention.

[0015] It is desirable that a semi-conductor consists of titanium oxide or a zinc oxide by the manufacture approach of this invention.

[0016]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of desirable operation of this invention is explained. It is desirable to use as a cation the ion illustrated above combining one sort or two sorts or more. Especially the valence of a cation is not limited. A cation serves as a valence lower than the original valence by heat-treatment in reducing atmosphere in many cases.

[0017] The method of making the interior of a semi-conductor contain a cation is performed by contacting the medium (for example, medium phase which is a gaseous phase or the liquid phase) which contains a cation in the semi-conductor which is a solid-state. This approach is performed by infiltrating the medium containing a cation into a semi-conductor preferably. Although not necessarily restricted especially, the method of infiltrating the solution containing a cation into a semi-conductor as a typical approach is mentioned. A cation is diffused inside from the front face of a semi-conductor. in this case, a solution may be heated (for example, beyond a room temperature - the temperature of 100 degrees C or less), and the ion exchange may be used positively. Organic solvents, such as water and alcohol, can be used as a solvent for preparing the solution containing a cation.

[0018] As for a cation, being contained inside a semi-conductor is more desirable rather than having exposed on the surface of a semi-conductor. A cation is because use of the light of a photocatalyst is promoted in the condition of being contained inside the semi-conductor. Therefore, specifically, the thing of a cation included especially for 99% or more inside the semi-conductor is desirable 95% or more. Moreover, as for a cation, in the interior of a semi-conductor, distributing to homogeneity mostly is desirable, without condensing.

[0019] If the laminating of the constituent of a semi-conductor is carried out on the surface of a semi-conductor after carrying out processing which makes a cation contain, the ratio of the cation which exists in the interior of a semi-conductor can be raised. As for the semi-conductor which



carries out a laminating, it is desirable that it is the same presentation as the semi-conductor which made the cation contain. Although not restricted especially like the above as this approach, the approach of drying, after infiltrating the approach of hydrolyzing, for example after infiltrating the alcoholic solution of a metal alkoxide (for example, titanium alkoxide) into a semi-conductor, and the solution containing a semi-conductor component into a semi-conductor is mentioned. By these approaches, since a semi-conductor precursor is formed, it calcinates further and a semi-conductor is usually formed from a precursor.

[0020] Moreover, the semi-conductor thin film of this semi-conductor and this component may be formed on the surface of a semi-conductor with vacuum deposition, the sputtering method, a CVD method, etc. Here, although especially the formation approach of a semi-conductor thin film is not restricted, the CVD method using the organic compound (for example, metal alkoxide) and inorganic compound which contain a semi-conductor component, for example as a raw material is suitable for it. You may oxidize, after making these raw materials adsorb on a semi-conductor. In addition, as for the thickness of the semi-conductor thin film to form, it is desirable that they are one or more molecular layers.

[0021] In this way, after making the interior contain a cation, a semi-conductor is heated in reducing atmosphere. Especially heating temperature has desirable 350-500 degrees C 200-800 degrees C. Although use of hydrogen gas is desirable in order to consider as reducing atmosphere, other gas or the mixed gas of hydrogen gas and other gas may be used.

[0022] The heat-treatment under reducing atmosphere is a process important for the manifestation of the photocatalyst activity in a visible region. If it replaces with reducing atmosphere and an oxidizing atmosphere is adopted so that it may mention later, catalytic activity will fall.

[0023] Now about the detail of the reaction mechanism of the photocatalyst of this invention, it is not clear. However, a cation is considered at least that change of the electronic state of a semi-conductor by being preferably introduced into homogeneity and high distribution inside a semi-conductor is involving. By change of this electronic state, a photocatalyst can absorb the light now and an electron and an electron hole produce it in a semi-conductor by the absorption of light. An electron acts on a reduction reaction and an electron hole acts on oxidation reaction.

[0024] In addition, although especially the semi-conductor that can be used as a base material may be restricted and may be \*\*\*\*, barium titanate, etc., titanium oxide or its zinc oxide is desirable, and its titanium oxide is the most desirable. especially the crystal form of titanium oxide is not limited, but may come out, including an anatase mold and a rutile mold.

[0025] Furthermore, the configurations of a photocatalyst may be various gestalten, for example, can be used as powder, a particle, a pellet, a thin film, etc.

[0026]

[Example] Hereafter, this invention is not restricted by the following examples although an example explains this invention to a detail further.

[0027] (Example 1) As a semi-conductor, anatase mold titanium oxide ("ST-1" by Ishihara Sangyo) was used. The solution which dissolved 0.0074g of a chromium nitrate and 6 hydrates in 10g of pure water was prepared, and the 10g of the above-mentioned titanium oxide was infiltrated. Then, one evening of titanium oxide which made the chromium nitrate contain by the above-mentioned processing was dried at 120 degrees C. Furthermore, 2g of titanium oxide which contains a chromium nitrate for the solution made to dissolve tetra-isopropoxide titanium 24g in ethanol 10g was infiltrated. The hydrogen gas which diluted this titanium oxide with the room temperature to 2% was performed by 200ml flow rate for /after desiccation, reduction processing was performed at 400 degrees C with the sink for 8 hours, and the photocatalyst was obtained.

[0028] (Example 2) If it replaced with 0.0074g of a chromium nitrate and 6 hydrates and the point

using 0.0127g of the second iron of a nitric acid and 9 hydrates was removed, the photocatalyst was obtained like the example 1.

[0029] (Example 1 of a comparison) If it replaced with hydrogen gas and the point using air was removed, the same processing as an example 1 was performed, and the photocatalyst was obtained. In addition, the flow rate of air presupposed that it is the same as the above-mentioned flow rate of hydrogen gas.

[0030] (Example 2 of a comparison) 0.0722g of copper acetate and 1 hydrates and tetra-isopropoxide titanium 5.0g were dissolved in 45.0g ethanol. By leaving this solution at a room temperature, ethanol was evaporated and the desiccation solid was obtained. In [ after grinding this desiccation solid ] air, it heated at 400 degrees C for 2 hours, and the baking object was obtained. Furthermore, the solution made to dissolve tetra-isopropoxide titanium 24g in ethanol 10g was infiltrated into the above-mentioned baking object. After drying this baking object at a room temperature, the hydrogen gas diluted to 2% was performed by 200ml flow rate for /, reduction processing was performed at 400 degrees C with the sink for 8 hours, and the photocatalyst was obtained.

[0031] (Reaction example 1) The prepared slide made from Pyrex glass (spreading area 20cm<sup>2</sup>) which applied to the 2l. separable flask about 0.2g of photocatalysts obtained in the example 1 was installed. The acetaldehyde was poured into this flask so that it might become with 1000 ppm. After concentration was stabilized, the fluorescent lamp was irradiated with the brightness of 5000 luxs. 24 hours after, when the concentration of an acetaldehyde was measured, it was 950 ppm. It was 900 ppm, when it furthermore continued, the fluorescent lamp exposure was performed and the concentration of the acetaldehyde of 48 hours after was measured.

[0032] (Reaction example 2) If the point using the photocatalyst obtained in the example 2 as a photocatalyst was removed, the decomposition trial of an acetaldehyde was performed like the reaction example 1. 24 hours after, the acetaldehyde concentration whose initial concentration was 1000 ppm was set to 850 ppm. It was 700 ppm, when it furthermore continued, the fluorescent lamp exposure was performed and the concentration of the acetaldehyde of 48 hours after was measured.

[0033] (Example 1 of a reaction comparison) If the point using the above "ST-1" as a photocatalyst was removed, the decomposition trial of an acetaldehyde was performed by the same approach as the reaction example 1. 24 hours after, the acetaldehyde concentration whose initial concentration was 1000 ppm was set to 995 ppm. The amount of decomposition of the acetaldehyde in this example is equivalent to the abbreviation 1/10 of the amount of decomposition in the reaction example 1.

[0034] (Example 2 of a reaction comparison) If the point using the catalyst acquired in the example 1 of a comparison as a photocatalyst was removed, the decomposition trial of an acetaldehyde was performed by the same approach as the reaction example 1. 24 hours after, the acetaldehyde concentration which was the initial concentration of 1000 ppm was 994 ppm.

[0035] (Example 3 of a reaction comparison) If the point using the catalyst acquired in the example 2 of a comparison as a photocatalyst was removed, the decomposition trial of an acetaldehyde was performed by the same approach as the reaction example 1. 24 hours after, the acetaldehyde concentration which was the initial concentration of 1000 ppm was 930 ppm. However, even if it continued further, and it irradiated the fluorescent lamp and having been measured 48 hours after, the concentration of an acetaldehyde was hardly falling with 925 ppm. Thus, in this example, the activity of a catalyst did not carry out long duration continuation.

[0036] Furthermore, the decomposition trial of an acetaldehyde was performed using the xenon lamp which replaces with a fluorescent lamp and contains many ultraviolet radiation for reference.

[0037] (Example 1 of reaction reference) If it replaced with the fluorescent lamp and the point using a xenon lamp was removed, the decomposition trial of an acetaldehyde was performed by the same approach as the reaction example 1. 2 hours after, the acetaldehyde concentration which was the initial concentration of 1000 ppm was 880 ppm.

[0038] (Example 2 of reaction reference) It above "ST-1" Used as a photocatalyst, and if it replaced with the fluorescent lamp and the point using a xenon lamp was removed, the decomposition trial of an acetaldehyde was performed by the same approach as the reaction example 1. 2 hours after, the acetaldehyde concentration which was the initial concentration of 1000 ppm was 720 ppm.

[0039] The comparison with the reaction example 1 and the example 1 of reaction reference using the catalyst acquired in both the examples 1 shows that the light has contributed to decomposition of an acetaldehyde greatly in the light response mold photocatalyst of an example 1. On the other hand, even if it uses as a catalyst the anatase mold titanium oxide used from the former from the comparison with the example 1 of a reaction comparison, and the example 2 of reaction reference, it turns out that the light cannot be used effectively.

[0040] In addition, the result of the above-mentioned reaction example and the example of a reaction comparison is collectively shown in Table 1.

[0041]

(Table 1)

	Elapsed time (time amount)	
0 24 48	Reaction example 1 1000 950 900	Reaction example 2 1000 850 700
Example 1 of a reaction comparison	1000 995	- Example 2 of a reaction comparison 1000 994
Example 3 of a reaction comparison	1000 930 925	[0042]

[Effect of the Invention] The photocatalyst which discovers a function by the light can be offered without using a special facility like ion implantation equipment according to this invention, as explained above. This light response type of photocatalyst can be used in various fields, such as deodorization, VOC removal, NOx removal, antifouling, antibacterial, and a wet solar battery.